

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/062631 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/00, 7/02, 7/021, 7/42, 7/48

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016953

(22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-376841 2002年12月26日 (26.12.2002) JP

特願 2002-381342 2002年12月27日 (27.12.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).

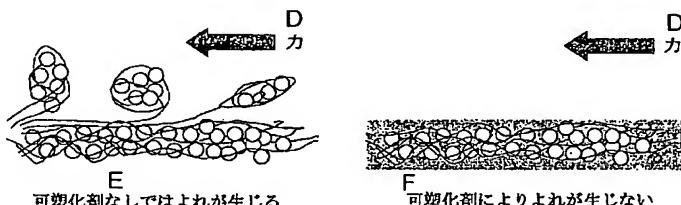
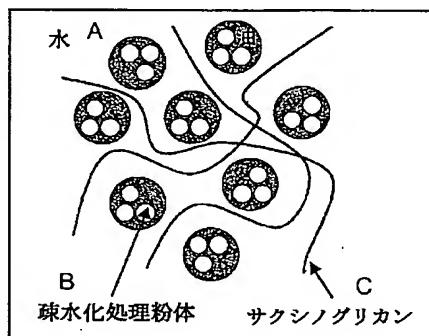
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 晋 (YOSHIDA,Susumu) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 中村 忠司 (NAKAMURA,Tadashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 石塙 章 (ISHIKUBO,Akira) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP). 那須 昭夫 (NASU,Akio) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早渕2丁目2番1号 株式会社資生堂リサーチセンター(新横浜)内 Kanagawa (JP).

[統葉有]

(54) Title: COSMETIC OIL-IN-WATER EMULSION PREPARATION

(54) 発明の名称: 水中油型乳化化粧料



A...WATER

B...HYDROPHOBIZED PARTICLE

C...SUCCINOGLYCAN

D...FORCE

E...SURFACE ROUGHENING OCCURS WITHOUT PLASTICIZER

F...SURFACE ROUGHENING IS PREVENTED BY PLASTICIZER

(57) Abstract: An oil-in-water emulsion composition which gives a satisfactory use feeling, has excellent dispersion stability, and does not undergo surface roughening at the time of drying. A dispersion obtained beforehand by dispersing hydrophobized particles in an oil-phase ingredient and treating the mixture with a wet dispersing machine, e.g., a bead mill, is treated with a homomixer together with an aqueous phase to thereby obtain the oil-in-water emulsion composition. The composition is excellent in use feeling and particle dispersion after application to the skin. The dispersion stability of the particles is extremely heightened by using a specific dispersant in combination with a specific oil-phase ingredient. Incorporation of a salt-resistant thickener further improves the dispersion stability of the particles and can inhibit the composition from suffering sedimentation of emulsified particles or creaming with time. Use of succinoglycan as the thickener eliminates a tacky feeling. By plasticizing the succinoglycan, the surface roughening is eliminated.

[統葉有]

WO 2004/062631 A1



(74) 代理人: 岩橋 祐司 (IWAHASHI,Yuji); 〒221-0044 神奈川県 横浜市 神奈川区東神奈川 1-1 1-8 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明の目的は、良好な使用感と共に優れた分散安定性を有し、且つ乾き際によれが起こらない水中油型乳化組成物を提供することにある。

あらかじめ油相成分に疎水化処理粉体を分散してビーズミル等の湿式分散機で処理した分散液を水相とホモミキサー処理することにより使用感触及び肌上への塗布後における粉体の分散性に優れた水中油型乳化組成物が得られる。そして、特定の油相成分に対して特定の分散剤を使用することにより粉体の分散安定性が極めて良くなり、さらに耐塩性をもつ増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に、経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを改善し得る。

また、増粘剤としてサクシノグリカンを使用することで、べたつきが解消され、さらにこのサクシノグリカンを可塑化することにより、よれが解消される。

## 明細書

## 水中油型乳化化粧料

本出願は、2002年12月26日付け出願の日本国特許出願第2002-376841号及び2002年12月27日付け出願の日本国特許出願第2002-381342号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

## [技術分野]

本発明は水中油型乳化組成物、特に疎水化処理粉体を含む水中油型乳化組成物に関する。

## [背景技術]

従来、酸化チタンや酸化亜鉛等の無機粉体を配合した各種の化粧料が汎用されている。これらの化粧料の基剤として、油中水型乳化組成物もしくは粉末化粧料が使用される場合、油感や粉末感が強く良好な使用感が得られないことがある。これに対し水中油型乳化組成物は、みずみずしくさっぱりした使用感を持つことから乳液、クリーム、乳化型ファンデーション等の化粧料に用いられている。

一方、近年、粉体の肌への密着性向上、あるいは耐水性付与等の目的で、疎水化処理粉体が使用されている。

しかし、疎水化処理粉体を配合した水中油型乳化組成物では、製品として十分な安定性を得ることが一つの課題となっている。そこで、経時や温度変化等に起因する乳化粒子の合一や粉体微粒子の凝集、沈降を防止する研究が進められてきた（特公平7-94366号公報、特開平8-310940号公報）。

しかしながら、良好な使用感と共に優れた分散安定性を両立する技術にはさらに改良の余地があった。

また、水中油型乳化基剤の安定性を確保するためには、増粘剤による連続相の増粘が非常に重要である。カルボキシビニルポリマー等の静電反発による増粘方法は増粘効果が高く、使用感もべたつかず良好であるが、イオン溶出の影響が無視できない疎

水化処理粉体を配合した場合には、減粘もしくはゲル化という問題を生じることがある。そこで、疎水化処理粉体を配合する場合には、耐塩性に優れる多糖類による増粘方法が好ましい。

しかしながら、多糖類は、前記カルボキシビニルポリマー等と比較して、増粘性が若干弱く、増粘効果を発揮させるためには、比較的多量に配合する必要があり、べたつきが生じることがあった。さらに、多糖類を配合した水中油型乳化組成物は、皮膚に塗布後、乾き際によれが生じることがあった。特に疎水化処理粉体を含む場合、多糖類と疎水化処理粉体との相互作用により、よれが増長される傾向にある。よって感触が良好で、且つ粉体を安定に保持するものを得るのは困難であり、解決策が望まれていた。

#### [発明の開示]

本発明は前記従来技術の課題に鑑み為されたものであり、その目的は良好な使用感と共に優れた分散安定性をもつ水中油型乳化組成物を提供することにある。

また、べたつかず心地良い使用感が得られ、且つ乾き際によれが起こらない水中油型乳化組成物を提供することにある。

本発明者は前記従来技術の課題に鑑み銳意検討した結果、あらかじめ油相成分に疎水化処理粉体を分散してビーズミル等の湿式分散機で処理した分散液を水相とホモミキサー処理することにより使用感触及び肌上への塗布後における粉体の分散性に優れた水中油型乳化組成物が得られることを見出した。そして、特定の油相成分に対して特定の分散剤を使用することにより粉体の分散安定性が極めて良くなり、さらに耐塩性をもつ増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に、経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを改善し得ることを見出した。

また、増粘剤としてサクシノグリカンを使用することで、べたつきが解消され、さらにこのサクシノグリカンを可塑化することにより、よれが解消されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係る水中油型乳化組成物は、水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化処理粉体を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物

である。

前記組成物において、前記油相は油相全量に対して 50 質量% 以上のシリコーン油を含み、且つ前記疎水化処理粉体の分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシリコサン及び／又はイソステアリン酸を含むことが好適である。

また、前記油相は油相全量に対して 50 質量% 以上の極性油を含み、且つ前記疎水化処理粉体の分散剤として縮合 12 ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール及び／又は縮合 12 ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを含むことが好適である。

前記組成物において、さらにサクシノグリカン、キサンタンガム及びアクリルアミドから選択される 1 種又は 2 種以上の増粘剤を含むことが好適である。

あるいは、前記組成物において、さらにサクシノグリカンと、  
グリセリン、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリエチレングリコール 20  
000 から選択される 1 種又は 2 種以上の可塑剤とを含み、

サクシノグリカンの配合量が 0.05～2 質量% であることが好適である。

前記組成物において、可塑剤の配合量が 1～40 質量% であることが好適である。

前記組成物において、さらにカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される 1 種又は 2 種以上の乳化助剤を含むことが好適である。

前記組成物において、前記疎水化処理粉体は紫外線散乱剤であることが好適である。

前記組成物において、疎水化処理粉体が疎水化処理酸化チタン及び／又は疎水化処理酸化亜鉛であることが好適である。

#### [図面の簡単な説明]

図 1 は、本発明にかかる可塑剤の効果を示した図である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の水中油型乳化組成物は、水相中に油相が乳化分散し、さらに該油相中に疎水化処理粉体が分散した構造をもつため、塗布時に粉感が少なく、塗布後の肌上での分散状態がよい。

### 疎水化処理粉体

本発明の組成物において疎水化処理粉体とは、粉体を通常公知の技術により疎水化したものである。粉体は、化粧品一般に使用される粉体であれば、球状、板状、針状等の形状；煙霧状、微粒子、顔料級等の粒子径；多孔質、無孔質等の粒子構造；等により特に限定されず、無機粉体類、光輝性粉体類、有機粉体類、色素粉体類、複合粉体類等が挙げられる。

具体的には、酸化チタン、黒酸化チタン、コンジョウ、群青、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、カオリン、炭化珪素、硫酸バリウム、ベントナイト、スメクタイト、窒化硼素等の無機粉体類；オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、酸化鉄コーティング雲母、酸化鉄雲母チタン、有機顔料処理雲母チタン、アルミニウムパウダー等の光輝性粉体類；ナイロンパウダー、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体パウダー、塩化ビニリデン-メタクリル酸共重合体パウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、オルガノポリシロキサンエラストマー-パウダー、ポリメチルシルセスキオキサンパウダー、ウールパウダー、シルクパウダー、結晶セルロース、N-アシルリジン等の有機粉体類、有機タル系顔料、有機色素のレーキ顔料等の色素粉体類；微粒子酸化チタン被覆雲母チタン、微粒子酸化亜鉛被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母チタン、酸化チタン含有二酸化珪素、酸化亜鉛含有二酸化珪素等の複合粉体；等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。

前記粉体を疎水化処理する処理剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、高粘度シリコーン、架橋型シリコーン、フッ素変性シリコーン、アクリル変性シリコーン、シリコーン樹脂等のシリコーン化合物；アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤等の界面活性剤；金属石鹼による処理、ポリイソブチレン、ワックス、油脂等の油剤；パーフルオロアルキルリン酸、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸等のフッ素化合物；PVP-ヘキサデセンのコポリマー等のPVP変性ポリマー；等

が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いることができる。前記処理剤を粉体に処理する方法は通常公知の方法が用いられ、例えば、溶媒を使用する湿式法、気相法、メカノケミカル法等が挙げられる。

また、化粧料の製造過程中で粉体表面が油剤等で処理され、疎水化された粉体も本願でいう疎水化処理粉体に含まれる。

疎水化処理粉体の具体例としては、疎水化処理酸化チタン又は疎水化処理酸化亜鉛等の紫外線散乱剤等が挙げられる。

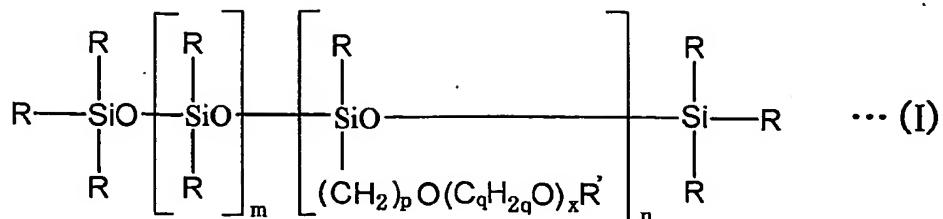
疎水化処理粉体の平均粒子径は油相である乳化粒子のそれより小さいことが好適である。特に、粉体を紫外線散乱剤として使用する場合には湿式分散機で破碎後の平均粒子径が100nm以下のものが好ましい。

そして、製造時に油相を構成する油分に疎水化処理粉体をあらかじめ配合してビーズミル等の湿式分散機で粉体を微粉碎し、得られた粉体分散液を水相と混合、乳化することにより、疎水化処理粉体は2次凝集体が十分に壊碎された状態で油相に存在するため、酸化チタンや酸化亜鉛等の紫外線防御粉体を用いたときには高い紫外線遮蔽効果が得られる。

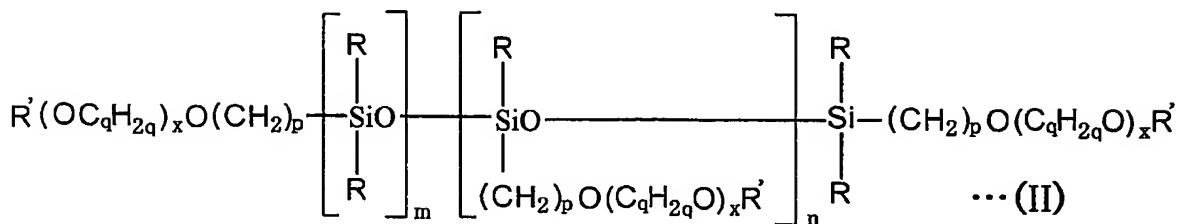
粉体の分散安定性を向上して凝集を防ぐために、粉体を湿式分散機で微粉碎する前にあらかじめ油相に分散剤を添加することが好適である。このとき、粉体粒子を分散剤が十分に被覆して凝集を防ぎ得るような分散剤と油相成分の適切な組み合わせが必要であるが、特に以下の組み合わせが粉体の分散安定性において顕著に有効であることを見出した。

第一に、油相全量に対して50質量%以上のシリコーン油を含む油相に対し、以下の(1a)～(2a)の化合物から選択される1種又は2種以上の分散剤を配合する系：

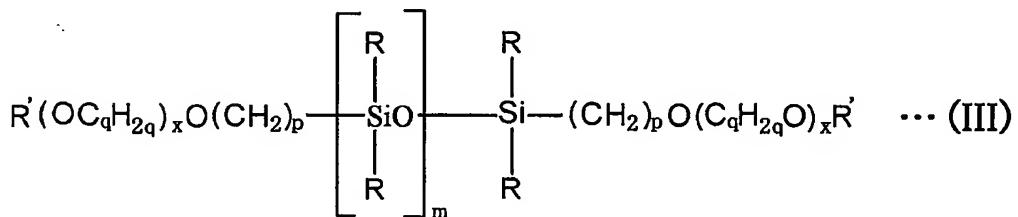
(1a) 下記一般式(I)、(II)、(III)のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン  
【化1】



【化2】



【化3】



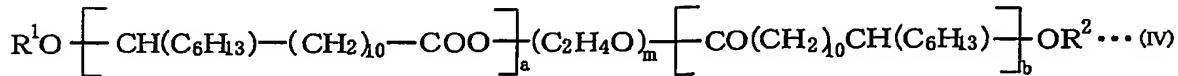
(下記一般式 (I)、(II)、(III) 中、Rはメチル基又はフェニル基、R'は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基、pは1～5の整数、qは2～3の整数、x,m,nは平均数でポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンが分子中にポリオキシアルキレン基を5～40質量%含有し、且つ該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンの分子量が2000以上になるような数値を表す)

(2 a) イソステアリン酸

第二に、油相全量に対して50質量%以上の極性油を含む油相に対し、以下の(1 b)および(2 b)の化合物から選択される1種又は2種以上の分散剤を配合する系：

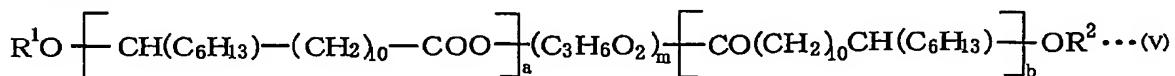
(1 b) 下記一般式(IV)の縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール

【化4】



(下記一般式 (IV) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に水素原子又は炭素数1～6の低級アルキル基、(a+b)は1～30の整数、mは1～200の整数を表す)

(2b) 下記一般式(V)の縮合 12ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリン  
【化5】



(下記一般式 (V) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に水素原子又は炭素数1～6の低級アルキル基、(a+b)は1～30の整数、mは2～50の整数を表す)

上記の系は疎水化処理粉体を安定に分散し、これを適用した本発明の水中油型乳化組成物は粉体の凝集を防ぎ優れた安定性を示す。分散剤の配合量は、油相成分の総量に対して0.1～50質量%が好適である。配合量が0.1質量%以下では分散が不十分なことがあり、配合量が50質量%以上では塗布時の使用感触が劣化することがあり好ましくない。

上記油相成分として用いられるシリコーン油としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラハイドロジェンポリシロキサン、シクロテトラジメチルシロキサン、シクロペンタジメチルシロキサン等の直鎖状または環状のポリシロキサンが挙げられる。

また、上記油相成分として用いられる極性油としては、化粧品に用いられ得るものであれば特に限定されないが、例えば合成、天然のエステル油、特定の紫外線吸収剤等が挙げられる。

合成エステル油としては、例えばミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エス

テル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オレイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-アグロタミン酸-2-オクチルドデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチルが挙げられる。

天然系のエステル油としては、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシック油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリンが挙げられる。

極性油としての紫外線吸収剤としては、例えばオクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、オクチルメトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート等の桂皮酸系紫外線吸収剤が挙げられる。

また、油相には、シリコーン油や極性油以外の他の油相成分として、油脂、ロウ類、

炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール等から選ばれる任意の成分を配合することができ、本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されない。

前述したように、本発明の組成物を製造する際に、まず油相を構成する油分に市販の疎水化処理粉体と該粉体の分散剤をあらかじめ配合してビーズミル等の高い破碎力をもつ湿式分散機で粉体を微粉碎し、粉体分散液を得る。

得られた粉体分散液は、乳化剤等をあらかじめ配合した水相とホモミキサーで混合、乳化する。この際、生成する乳化粒子より大きい粒子径をもつ粉体粒子が存在すると、ホモミキサー処理により粉体の一部が油相から出て凝集物を形成してしまうので、粉体の平均粒子径は油相のそれより小さくする必要がある。例えばビーズミルを使用する場合には、分散液のミルへのパス回数を増やすことで破碎粉末の粒子径を十分小さくし、乳化粒子径よりも十分小さい破碎粉末を得ることができる。

乳化に使用する乳化剤としては、油相中への溶解性が低く温度安定性がよいことから親水性界面活性剤が好ましく、特に総HLBで10以上である1種または2種以上から構成されるものが好適である。例えばグリセリン又はポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、POEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビット脂肪酸エステル類、POEグリセリン脂肪酸エステル類、POE脂肪酸エステル類、POEアルキルエーテル類、POEアルキルフェニルエーテル類、POE・POPアルキルエーテル類、POEヒマシ油又は硬化ヒマシ油誘導体、POE蜜ロウ・ラノリン誘導体、アルカノールアミド類、POEプロピレングリコール脂肪酸エステル類、POEアルキルアミン、POE脂肪酸アミド等から選択される1種または2種以上を配合する。配合量としては、組成物全量あたり0.5～5質量%が好ましい。

乳化物の温度安定性、粉体の分散安定性をさらに改善するために、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される1種または2種以上の乳化助剤を0.1～1.0質量%配合することが好適である。1.0質量%を超えると使用感触が悪くなる傾向がある。

そして、耐塩性をもつ増粘剤、特にサクシノグリカン、キサンタンガムまたはアクリルアミドを配合することで経時による乳化油滴の沈降、クリーミングに対する安定

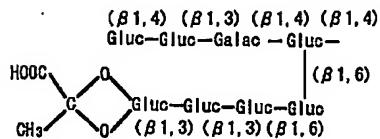
性、さらには粉体の凝集に対する安定性が改善される。これは、通常の増粘剤を使用した場合、無機粉体微粒子から水相へ、経時に徐々に溶出する塩が増粘剤に作用し粘度を低下させるためと考えられる。これに対し、サクシノグリカン等の耐塩性に優れた増粘剤を使用した場合には溶出塩による影響を受けず、長期にわたり乳化粒子の沈降を防ぐものと考えられる。耐塩性をもつ増粘剤の配合量としては、組成物全量に対して0.05～2質量%、特に0.1～1質量%が好ましい。0.05質量%未満であると上記効果が十分でなく、2質量%を超えるとよれが生じるなど使用感が悪くなることがある。

また、温度変化に対して保持力が大きく、大きな降伏値をもつことからサクシノグリカンを用いることが特に好ましく、粉っぽさがなく、みずみずしい使用感を持つなどの使用性の効果に優れる。

サクシノグリカンは、微生物に由来する多糖類の一種であり、より具体的にはガラクトース及びグルコースから誘導される糖単位に加え、コハク酸及びピルビン酸並びに随意成分としての酢酸、又はこれらの酸の塩から誘導される単位を含む微生物に由来する多糖類を意味する。

より具体的にはサクシノグリカンは、重量平均分子量が約600万の構造式を有するガラクトース単位：1、グルコース単位：7、コハク酸単位：0.8及びピルビン酸単位：1に、随意成分である酢酸単位を含むことのある下記構造式で表される水溶性高分子であるとして知られているものである。

### 【化6】



(式中、Glucはグルコース単位を、Galactはガラクトース単位を表す。また、括弧内の表示は糖単位同士の結合様式を表す。例えば(β1,4)は、β1-4結合を表す。)

このサクシノグリカンの供給源となる微生物としては、例えばショウドモナス属、

リゾビウム属、アルカリゲネス属又はアグロバクテリウム属に属する細菌を挙げることができる。これらの細菌の中でも、アグロバクテリウム属に属する細菌であるアグロバクテリウム・ツメファシエンス I-736 [ブタペスト条約に従い 1988 年 3 月 1 日に微生物培養締約国収集機関 (CNCM) に寄託され、I-736 の番号で公に入手し得る。] が特にサクシノグリカンの供給源として好ましい。

サクシノグリカンは、これらの微生物を培地で培養することによって製造することができる。より具体的には、概ねグルコース、蔗糖、デンプンの加水分解物等の炭素源；カゼイン、カゼイネート、野菜粉末、酵母エキス、コーンスティーブリカ (C S L) 等の有機窒素源；金属の硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩等の無機塩類や随意微量元素等を含む培地で上記の微生物を培養することによって製造することができる。

なお、乳化組成物中にこのようにして製造したサクシノグリカンをそのまま配合し得ることは勿論、必要に応じて酸分解、アルカリ分解、酵素分解、超音波処理等の分解処理物も同様に配合することができる。

一般に多糖類を増粘剤として使用する場合には、増粘効果を発揮させるために、比較的多量に配合する必要があるため、べたつきが生じることがあった。しかしながら本発明の組成物は、多糖類の中でもサクシノグリカンを増粘剤として使用することにより、べたつきが改善される。

しかし、サクシノグリカンは、剛直性の直鎖状高分子であり、これを含む組成物は皮膚上で乾燥後、硬い被膜を形成するため、よれを生じることがある。特に、疎水化処理粉体と併用する場合、サクシノグリカンが疎水化処理粉体を巻き込むことで、よれが増長される。そこで、サクシノグリカンを可塑化することで、粉体のよれをなくして使用感触を改善することができる (図 1)。

#### 可塑化剤

本発明の組成物における可塑剤としては、グリセリン、ポリオキシエチレンエチレンメチルグルコシド、ポリエチレングリコール 20000 を用いることが好適である。これらの可塑剤は 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせて用いることが可能である。

本発明にかかる組成物における可塑剤の配合量は、組成物全体に対して、1 ~ 40 重量% であることが好適である。

可塑剤の配合量が、組成物全体の1質量%未満であると、よれを防ぐことができないことがあり、40質量%を超えて配合しても、配合量の増加に見合った、効果の向上を期待することができないうえ、組成物構築上好ましくない。

本発明の組成物には、その効果を損なわない範囲において、通常化粧料に用いられる各種の成分、例えば保湿剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、中和剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、薬剤、抽出液、香料、色素等を配合できる。

保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール、アミノ酸、核酸、コラーゲン、エラスチン等のタンパク質、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等のムコ多糖類等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸オクチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ホモメチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、ジパラメトキシケイ皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、[4-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル-3-メチルブチル]-3, 4, 5, -トリメトキシケイ皮酸エステル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン、ビス(レゾルシニル)トリアジン、2, 4-ビス[4-(2-エチルヘキソロキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d1-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、アスコルビン酸、 $\alpha$ -トコフェロール、ジプチルヒドロキシ

トルエン、ブチルヒドロキシアニソール等が挙げられる。

防腐剤、抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素等が挙げられる。

本発明の水中油型組成物を化粧料に用いる場合、その形態は特に限定されず、化粧水、乳液、クリーム、洗顔料、ジェル、エッセンス（美容液）、パック等の基礎化粧品、口紅、アイシャドウ、アイライナー、マスカラ、ファンデーション、サンスクリーン等のメーキャップ化粧品、口腔化粧品、芳香化粧品、毛髪化粧品、ボディ化粧品等、従来化粧料に用いるものであれば何れの形態でも広く適用可能である。

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術範囲はこれら実施例により限定されるものではない。なお、配合量はすべて質量%である。

また、実施例において使用したサクシノグリカンは、特公平6-74283号公報記載の方法に準じて製造した。

#### ＜粉体の分散状態と使用感触＞

表1の処方に基づき、各種の製法で水中油型乳化組成物（試験例1～4）を製造した。各試験例の組成物を被験者の肌へ塗布し、塗布時の使用感触の官能評価を行った。

【表1】

#### 処方

##### 水相成分1

(1) 1, 3-ブチレングリコール	5.0
(2) E O-P O ブロック共重合体	1.5
(3) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15
(4) サクシノグリカン	0.35
(5) イオン交換水	残余
(6) E D T A · 3 N a <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.1

##### 油相成分

(7) 疎水化処理酸化チタン	5.25
----------------	------

(8)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	0.9
(9)イソステアリン酸	0.9
(10)シクロペントジメチルシロキサン	8.85
(11)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5.0
<u>(12)メチルフェニルポリシロキサン</u>	<u>4.0</u>
水相成分2	
(13)イオン交換水	5.0
(14)クエン酸	適量
(15)クエン酸ナトリウム	適量
(16)ジプロピレングリコール	3.0
<u>(17)防腐剤</u>	<u>適量</u>

試験例1

製法：油相成分(7)～(12)を混合し、混合液をビーズミルにおいてパス回数5回で処理して十分に疎水化処理酸化チタンを破碎、分散した後、(1)～(6)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

試験例2

製法：油相成分(7)～(12)を混合し、混合液をビーズミルにおいてパス回数3回で処理して十分に疎水化処理酸化チタンを破碎、分散した後、(1)～(6)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

試験例3

製法：油相成分(7)～(12)を混合し、混合液を(1)～(6)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

試験例4

製法：油相成分(6)および(8)～(12)を混合した後、(1)～(5)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加し水中油型乳化物を得る。一方、ホモミキサー処理後の乳化粒子径

より十分に微細である疎水化処理微粒子酸化チタン（平均粒子径 100 nm）をイオン交換水に分散し、これを得られた水中油型乳化物ヘディスパーで分散する。

#### 塗布時の使用感触の評価基準

◎：被験者の 80% 以上が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

○：被験者の 50% 以上 80% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

△：被験者の 30% 以上 50% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

×：被験者の 30% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

各試験例についての評価結果を表 2 に示す。

【表 2】

	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4
塗布時の使用感触	◎	△	×	△

表 2 より明らかなように、試験例 1 ではビーズミルで十分に破碎された疎水性粉体が乳化油相中に分散した構造をもつたため、塗布時に粉感がなく、塗布色も目立たず良好な使用感触であった。さらに、塗布後の肌上での分散状態がよいため、紫外線遮蔽効果にも特に優れていた。

一方、試験例 2 ではビーズミルによる粉体の破碎が十分でなく、試験例 3 では破碎処理を行わなかったため、ホモミキサー処理時に乳化油滴径より大きい粒子径をもつ粉体微粒子が油相から出て凝集物が発生した。このため塗布時に粉感を感じることがあった。

また、試験例 4 では粉体微粒子の一次粒子径は乳化粒子径より十分に微細であるものの、乳化粒子径より大きな二次粒子などの粉体の一部が水相に存在していた。このため塗布時に粉感を感じたり、塗布色が目立ったりすることがあった。

#### <粉体の分散安定性>

表 3、4 の処方に基づき、前述の試験例 1 と同様の製法で水中油型乳化組成物（試

験例5～19)を製造した。これらの各試験例の組成物を、50m1のサンプル管(直径3cm)に入れ、室温において45rpmの速度で4時間回転させ、粉体の凝集度合いを視覚にて評価した。

#### 分散安定性の評価基準

○：目視で粉末凝集物は観察されなかった。

△：目視でやや粉末凝集物が観察された。

×：目視で相当量の粉末凝集物が観察された。

各試験例についての評価結果を表3、4に示す。

【表3】

処方	試験例							
	5	6	7	8	9	10	11	12
水相成分1								
(1)1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(2)EO-POブロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(3)カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(4)サクシノグリカン	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(5)イオン交換水	残余							
(6)EDTA・3Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
油相成分								
(7)疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
(8)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	0.9	—	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—
(9)イソステアリン酸	—	0.9	0.9	—	—	—	—	—
(10)セスキイソステアリン酸ソルビタン	—	—	—	—	—	—	0.9	—
(11)トリメチルシロキシケイ酸	—	—	—	—	—	—	—	0.9
(12)シクロペントジメチルシロキサン	14	14	14	9.0	4.0	—	14	14
(13)メチルフェニルポリシロキサン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0
(14)パラメトキシ桂皮酸オクチル	—	—	—	5.0	5.0	5.0	—	—

(15)トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン	—	—	—	5.0	13	—	—
水相成分2							
(16)イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(17)クエン酸	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(18)クエン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
(19)ジブチルヒドロキシロキサン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(20)メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(21)フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散安定性							
	○	○	○	○	△	×	×

表3より明らかなように、特定の油相に対して特定の分散剤を使用した場合にのみ良好な粉体の分散安定性が得られることがわかる。すなわち、シリコーン油を主成分とする油相に、分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン、及び／又はイソステアリン酸を配合した場合（試験例5～8）は、良好な粉体の分散安定性が得られる。これに対し、シリコーン油以外を主成分とし前記分散体を使用した場合（試験例9, 10）、及びシリコーン油を主成分とし他の分散剤を使用した場合（試験例11, 12）では分散安定性が低下することがわかる。

【表4】

処方	試験例						
	13	14	15	16	17	18	19
水相成分1							
(1)1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(2)EO-POブロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(3)カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(4)サクシングリカン	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(5)イオン交換水	残余						
(6)EDTA・3Na <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
油相成分							
(7)疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
(8)縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール							

(上記一般式 (IV) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はH、(a+b)は平均10、mは平均30～40のもの) 0.9 - 0.9 0.9 0.9 - -

(9) 縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリン

(下記一般式 (V)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はH、(a+b)は平均10、mは平均2～3のもの) - 0.9 - - - - -

(10)セスキイソステアリン酸ツリルヒドロキサン - - - - - 0.9 -

(11)トリメチルシロキシケイ酸 - - - - - - 0.9

(12)パラメトキシ桂皮酸オクチル 18 18 10 8.0 - 18 18

(13)シクロペントジメチルシロキサン - - 4.0 6.0 14 - -

(14)メチルフェニルホリシロキサン - - 4.0 4.0 4.0 - -

水相成分2

(15)イオン交換水 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0

(16)クエン酸 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03

(17)クエン酸ナトリウム 0.07 0.07 0.07 0.07 0.07 0.07 0.07

(18)ジプロピオングリコール 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0 3.0

(19)メチルパラベン 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15 0.15

(20)フェノキシエタノール 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2

分散安定性 ○ ○ ○ △ × × ×

表4より明らかなように、特定の油相に対して特定の分散剤を使用した場合にのみ良好な粉体の分散安定性が得られることがわかる。すなわち、極性油を主成分とする油相に、分散剤として縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール、または縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを配合した場合(試験例13～15)は、良好な粉体の分散安定性が得られる。これに対し、極性油以外を主成分とし前記分散体を使用した場合(試験例16, 17)、及び極性油を主成分とし他の分散剤を使用した場合(試験例18, 19)では分散安定性が低下することがわかる。

<乳化粒子の分散安定性>

表5の処方に基づき、前述の試験例1と同様の製法で水中油型乳化組成物(試験例20～23)を製造した。これらの各試験例の組成物について製造から1ヵ月経過後

の乳化物の状態を視覚にて評価した。

評価基準

○：組成物は分散状態を保っていた。

×：組成物中の乳化粒子が沈降、合一して油相が分離した。

各試験例についての評価結果を表5に示す。

【表5】

処方	試験例 20	21	22	23
水相成分1				
(1) 1, 3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
(2) EO-POブロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5
(3)カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15
(4)サクシノグリカン	0.35	—	—	—
(5)キサンタンガム	—	0.35	—	—
(6)アクリルアミド	—	—	0.35	—
セピゲル305 <sup>TM</sup> (セピック社製)				
(7)ポリアクリル酸塩	—	—	—	0.35
(8)イオン交換水	残余	残余	残余	残余
(9)EDTA・3Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1
油相成分				
(10)疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25
(11)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	0.9	0.9	0.9	0.9
(12)シクロペンタジメチルシロキサン	9.0	9.0	9.0	9.0
(13)メチルフェニルポリシロキサン	4.0	4.0	4.0	4.0
(14)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5.0	5.0	5.0	5.0
水相成分2				
(15)イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0
(16)クエン酸	0.03	0.03	0.03	0.03
(17)クエン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07	0.07
(18)ジプロピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0

(19)メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
(20)フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2
分散安定性	○	○	○	△

表5より明らかなように、増粘剤としてサクシノグリカン、キサンタンガム、アクリルアミドを使用した場合には、特に経時安定性がよいのに対し、他の増粘剤を用いた場合は経時安定性が劣る。これは、通常の増粘剤を使用した場合、無機粉体微粒子（表5では酸化チタン）から水相へ、経時的に徐々に溶出する塩が増粘剤に作用し粘度を低下させるためと考えられる。これに対し、サクシノグリカン等の耐塩性に優れた増粘剤を使用した場合には溶出塩による影響を受けず、長期にわたり乳化粒子の沈降を防ぐものと考えられる。

#### ＜好ましい増粘剤の検討＞

本発明の水中油型乳化組成物において用いる、好ましい増粘剤を検討した。

様々な増粘剤を用いて、下記のような水中油型乳化組成物を作成し、べたつき、よれ、及び増粘性を下記の評価基準に基づいて評価した。結果を表6に示す。

##### ① べたつきの評価基準

被験試料塗布時の使用感を評価する。

- : べたつかない
- △ : ややべたつく
- × : べたつく

##### ② よれの評価基準

上腕部に、被験試料を手で塗布し、乾き際のよれ具合について評価する。

- : よれない
- △ : ややよれる
- × : よれる

##### ③ 増粘性の評価基準

組成物の状態を観察し、増粘性を評価する。

- : 十分
- △ : やや弱い

× : 弱い

【表6】

	試験例				
	24	25	26	27	28
(1)イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量
(2)POE-60 水添ヒマシ油	2	2	2	2	2
増粘剤					
(3)サクシノグリカン	2	—	—	—	—
(4)ローカストビーンガム	—	2	—	—	—
(5)カードラン	—	—	2	—	—
(6)グアーガム	—	—	—	2	—
(7)キサンタンガム	—	—	—	—	2
(8)エデト酸塩	適量	適量	適量	適量	適量
(9)疎水化処理酸化チタン	3	5	5	5	5
(10)デカメチルペンタポリシロキサン	12	12	12	12	12
(11)オクチルメトキシシンナメート	5	5	5	5	5
(12)メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1	1	1
(13)ジメチコンポリオール	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(14)イソステアリン酸	1	1	1	1	1
(15)防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
(16)エタノール	6	6	6	6	6
べたつき	○	×	×	×	×
よれ	×	×	×	×	×
増粘性	○	○	○	○	○

1. (1)～(8)を混合溶解し、70℃に加熱する。
2. (9)～(11)をビーズミルにより高分散処理し、70℃に加熱する。
3. (15)～(16)を混合溶解し、70℃に加熱する。
4. 1～3を混合乳化し、室温まで攪拌冷却する。

増粘剤としてサクシノグリカンを用いた試験例24では、べたつきがなかったのに対し、他の増粘剤を用いた試験例25～28では、べたつきが生じた。よって、好ましい増粘剤はサクシノグリカンであることが確認された。しかしながら、どの試験例においても、よれが起こってしまった。

## ＜好ましい可塑剤の検討＞

多糖類を配合した水中油型乳化組成物は、乾き際によれが生じる。特に疎水化処理粉体を含む場合は、多糖類と疎水化処理粉体との相互作用により、よれが増長される。そこで、サクシノグリカンを可塑化することで、よれが改善されると推測した。

様々な可塑剤を用いて、下記のような水中油型乳化組成物を作成し、べたつき、よれ、及び増粘性を前記評価基準に基づいて評価した。結果を表7に示す。

【表7】

1. (1)～(12)を混合溶解し、70℃に加熱する。
2. (13)～(18)をビーズミルにより高分散処理し、70℃に加熱する。
3. (19)～(20)を混合溶解し、70℃に加熱する。
4. 1～3を混合乳化し、室温まで攪拌冷却する。

可塑剤としてグリセリン、P O E メチルグルコシド、あるいはポリエチレングリコール 2 0 0 0 0 を用いた場合は、よれが改善されたが、その他の可塑剤を使用した場合は、よれが改善されなかつた。よつて、好ましい可塑剤はグリセリン、P O E メチルグルコシド、及びポリエチレングリコール 2 0 0 0 0 であることが確認された。

### ＜サクシノグリカン及び可塑剤の配合量＞

次に、サクシノグリカンと可塑剤の好ましい配合量について検討した。

サクシノグリカンと可塑剤の配合量を変化させ、下記のような水中油型乳化組成物を作成し、べたつき、よれ、及び増粘性を前記評価基準に基づいて評価した。結果を表7に示す。

【表7】

(6)疎水化処理酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5
(7)デカメチルペンタポリシロキサン	12	12	12	12	12	12	12	12
(8)オクチルメトキシシンナメート	5	5	5	5	5	5	5	5
(9)メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1	1	1	1	1	1
(10)ジメチコンポリオール	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(11)イソステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
(12)防腐剤	適量							
(13)エタノール	6	6	6	6	6	6	6	6
べたつき	○	○	○	○	○	○	×	×
よれ	○	○	×	○	×	○	×	×
増粘性	×	×	○	○	○	○	○	○

## 試験例

	45	46	47	48	49	50	51	52
(1)イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
(2)POE-60 水添ヒマシ油	2	2	2	2	2	2	2	2
(3)サクシノグリカン	0.01	0.01	0.05	0.05	2	2	3	3
(4)POE-メチルグリコシド	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
(5)エピト酸塩	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
(6)疎水化処理酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5
(7)デカメチルペンタポリシロキサン	12	12	12	12	12	12	12	12
(8)オクチルメトキシシンナメート	5	5	5	5	5	5	5	5
(9)メチルフェニルポリシロキサン	1	1	1	1	1	1	1	1
(10)ジメチコンポリオール	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(11)イソステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
(12)防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
(13)エタノール	6	6	6	6	6	6	6	6
べたつき	○	○	○	○	○	○	×	×
よれ	○	○	×	○	×	○	×	×

<u>増粘性</u>	×	×	○	○	○	○	○	○
------------	---	---	---	---	---	---	---	---

## 試験例

	53	54	55	56	57	58	59	60
(1)イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
(2)POE-60 水添ヒマシ油	2	2	2	2	2	2	2	2
(3)サクシノグリカン	0.01	0.01	0.05	0.05	2	2	3	3
(4)ポリエチレングリコール20000	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
(5)エデト酸塩	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
(6)疎水化処理酸化チタン	5	5	5	5	5	5	5	5
(7)デカメチルペソタボリシロキサン	12	12	12	12	12	12	12	12
(8)オクチルメトキシシンナメート	5	5	5	5	5	5	5	5
(9)メチルフェニルボリシロキサン	1	1	1	1	1	1	1	1
(10)ジメチコンボリオール	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(11)イクシテアルン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
(12)防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
(13)エタノール	6	6	6	6	6	6	6	6
べたつき	○	○	○	○	○	○	×	×
よれ	○	○	×	○	×	○	×	×
<u>増粘性</u>	×	×	○	○	○	○	○	○

1. (1)～(5)を混合溶解し、70℃に加熱する。
2. (6)～(11)をビーズミルにより高分散処理し、70℃に加熱する。
3. (12)～(13)を混合溶解し、70℃に加熱する。
4. 1～3を混合乳化し、室温まで攪拌冷却する。

サクシノグリカンの配合量が0.01質量%である試験例37,38,45,46,53,54においては、配合量が足りず、増粘性が十分に発揮されなかった。また、サクシノグリカンの配合量が3質量%である試験例43,44,51,52,59,60においては、配合量が過剰であり、べたつきが生じた。これに対し、サクシノグリカンの配合量が0.5あるいは2質量%である試験例39～42,47～50,55～58においては、増粘性、べたつきの点で好ましいも

のであった。よって、サクシノグリカンの配合量は0.05～2質量%であることが好ましい。

しかし、サクシノグリカンの配合量が0.5あるいは2質量%である試験例においても、可塑剤の配合量が0.5質量%である試験例39,41,47,49,55,56においては、可塑剤の効果が十分発揮されず、よれが起こってしまった。さらに40質量%を超えて配合しても、配合量の増加に見合った、効果の向上を期待することができないうえ、組成物構築上好ましくないことを考慮すると、可塑剤の配合量は1～40質量%であることが好ましい。

以上より、サクシノグリカンの好適な配合量は0.05～2質量%、可塑剤の好適な配合量は1～40質量%であることが確認された。

以下、本発明の組成物を使用した化粧料の好適な実施例を示すが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### 実施例1：サンカット水中油型乳液

(1)疎水化処理二酸化チタン	5
(2)イソステアリン酸	1
(3)ポリオキシアルキレン変性メチルポリシロキサン	1
(4)デカメチルペンタシクロシロキサン	1.0
(5)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(6)PEG-60水添ヒマシ油	2
(7)ダイナマイトイセリン	6
(8)サクシノグリカン	0.3
(9)カルボキシメチルセルロース	0.3
(10)エタノール	5
(11)イオン交換水	残余

#### 製法

(1)～(5)を混合し、ビーズミルで分散破碎した後、(6)～(11)を溶解した水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

## 実施例 2：水中油型乳液ファンデーション

(1)疎水化処理二酸化チタン	1 0
(2)疎水化処理タルク	3
(3)疎水化処理黄酸化鉄	0. 8
(4)疎水化処理黒酸化鉄	0. 1 6
(5)疎水化処理ベンガラ	0. 3 6
(6)ポリオキシアルキレン変性メチルポリシロキサン	1
(7)デカメチルペントシクロシロキサン	1 0
(8)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(9)PEG-60水添ヒマシ油	2
(10)ダイナマイトグリセリン	6
(11)キサンタンガム	0. 3
(12)カルボキシメチルセルロース	0. 3
(13)エタノール	5
(14)イオン交換水	残余

## 製法

(1)～(8)を混合し、ビーズミルで分散破碎した後、(9)～(14)を溶解した水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

## 実施例 3：紫外線防御美白美容液

(1)疎水化処理二酸化チタン（シリコーン処理）	5
(2)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	2
(3)デカメチルペントシクロシロキサン	1 0
(4)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(5)PEG-60水添ヒマシ油	2
(6)ダイナマイトグリセリン	6
(7)サクシノグリカン	0. 3
(8)カルボキシメチルセルロース	0. 3
(9)エタノール	6

(10) クエン酸	適量
(11) クエン酸ナトリウム	適量
(12) アスコルビン酸グリコシド	2
(13) 苛性カリ	適量
(14) イオン交換水	残余

以上の実施例1～3の化粧料はいずれもみずみずしくさっぱりとした使用感触をもち、且つ分散安定性に優れたものであった。

#### 実施例4 サンスクリーンクリーム

(处方)	質量%
(1) イオン交換水	残量
(2) POE-60 水添ヒマシ油	2
(3) サクシノグリカン	2
(4) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.3
(5) グリセリン	1
(6) エデト酸塩	適量
(7) 疎水化処理酸化チタン	5
(8) ジメチコンポリオール	2
(9) デカメチルペントリシロキサン	12
(10) イソステアリン酸	1
(11) オクチルメトキシシンナメート	5
(12) 防腐剤	適量
(13) エタノール	6

#### (製法)

1. (1)～(6)を混合溶解し、70℃に加熱する。
2. (7)～(11)をビーズミルにより高分散処理し、70℃に加熱する。
3. (12)～(13)を混合溶解し、70℃に加熱する。
4. 1～3を混合乳化し、室温まで攪拌冷却する。

## 実施例5 サンスクリーン乳液

(处方)	質量%
(1)イオン交換水	残量
(2)POE-60 水添ヒマシ油	2
(3)サクシノグリカン	0.05
(4)カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.3
(5)グリセリン	1
(6)エデト酸塩	適量
(7)疎水化処理酸化チタン	5
(8)ジメチコンポリオール	2
(9)デカメチルペンタポリシロキサン	12
(10)イソステアリン酸	1
(11)オクチルメトキシシンナメート	5
(12)防腐剤	適量
(13)エタノール	6

## (製法)

1. (1)～(6)を混合溶解し、70℃に加熱する。
2. (7)～(11)をビーズミルにより高分散処理し、70℃に加熱する。
3. (12)～(13)を混合溶解し、70℃に加熱する。
4. 1～3を混合乳化し、室温まで攪拌冷却する。

## 実施例6 水中油型乳化ファンデーション

(处方)	質量%
(1)シリコーン処理二酸化チタン	10
(2)シリコーン処理タルク	3
(3)シリコーン処理黄酸化鉄	0.8
(4)シリコーン処理黒酸化鉄	0.16
(5)シリコーン処理ベンガラ	0.3
(6)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	2

(7)デカメチルペントシクロシロキサン	10
(8)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(9)PEG-60水添ヒマシ油	2
(10)ポリオキシエチレンメチルグルコシド	6
(11)サクシノグリカン	0.3
(12)カルボキシメチルセルロース	0.3
(13)エタノール	5
(14)イオン交換水	残量

実施例4～6はいずれも、べたつかず心地良い使用感が得られ、且つ乾き際にそれが起こらないものであった。

以上説明したように、本発明の水中油型乳化組成物によれば、油相中に疎水化処理粉体を分散したため使用感触及び肌上への塗布後における粉体の分散性に優れた水中油型乳化組成物が得られる。そして、特定の油相成分に対して特定の分散剤を使用することにより粉体の分散安定性に優れた水中油型乳化組成物が得られる。さらに、耐塩性をもつ増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを防止し得るので経時安定性のよい水中油型乳化組成物が得られる。

また、増粘剤としてサクシノグリカンを用い、これを可塑化することにより、べたつかず心地良い使用感が得られ、且つ乾き際にそれが起こらない水中油型乳化組成物を得ることができる。

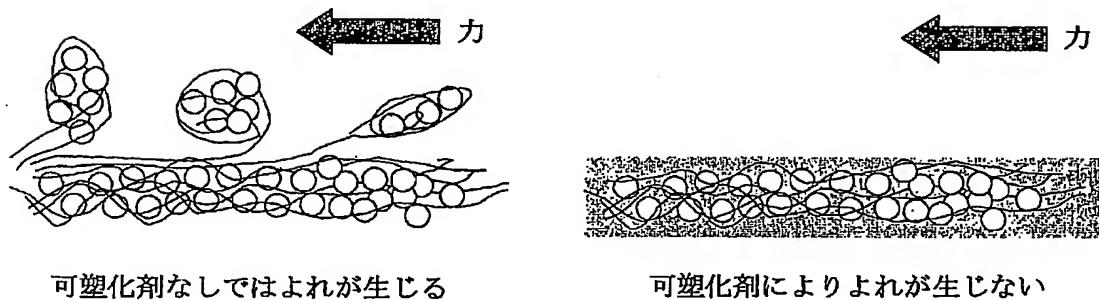
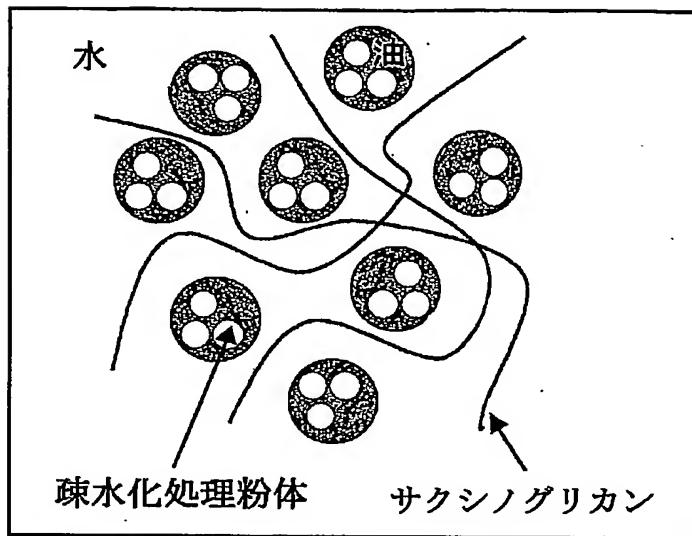
## 請求の範囲

1. 水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化処理粉体を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。
2. 請求項1に記載の組成物において、前記油相は油相全量に対して50質量%以上のシリコーン油を含み、且つ前記疎水化処理粉体の分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン及び／又はイソステアリン酸を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。
3. 請求項1に記載の組成物において、前記油相は油相全量に対して50質量%以上の極性油を含み、且つ前記疎水化処理粉体の分散剤として縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール及び／又は縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の組成物において、さらにサクシノグリカン、キサンタンガム及びアクリルアミドから選択される1種又は2種以上の増粘剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。
5. 請求項1に記載の組成物において、さらにサクシノグリカンと、グリセリン、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリエチレングリコール20000から選択される1種又は2種以上の可塑剤とを含み、サクシノグリカンの配合量が0.05～2質量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
6. 請求項5に記載の組成物において、可塑剤の配合量が1～40質量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の組成物において、さらにカルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される1種又は2種以上の乳化助剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。
8. 請求項1～7のいずれかに記載の組成物において、前記疎水化処理粉体は紫外線散乱剤であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
9. 請求項8に記載の組成物において、疎水化処理粉体が疎水化処理酸化チタン

及び／又は疎水化処理酸化亜鉛であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

## 図 面

図 1



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' A61K7/00, 7/02, 7/021, 7/42, 7/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-291914 A (株式会社ノエビア) 1998.11.04 特許請求の範囲及び実施例3-4参照 ファミリー無し	1-2, 8-9
A		3-7
X	JP 2000-501715 A (BEIERSDORF AG) 2000.02.15	1-2, 4, 8-9
Y		7
A	特許請求の範囲、実施例及び第14頁第16-17行参照 &WO 97/21421 A1 &EP 868168 A1 DE 19545789 A1	3, 5-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 裕美

4C 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, Y A	US 5041281 A (Amway Corp.) 1991.08.20 実施例及び第6カラム第7-25行参照 &US 4917883 A &AU 4998790 A	1, 4, 7-9 2-3, 5-6

EPO -DG 1

## PATENT COOPERATION TREATY

31

01.04.2005

PCT

103

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)Date of mailing (day/month/year)  
21 March 2005 (21.03.2005)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IWAHASHI, Yuji  
2-18-16, Kanagawa  
Kanagawa-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0045  
Japan

Applicant's or agent's file reference

SS1828

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/JP2003/016953International filing date (day/month/year)  
26 December 2003 (26.12.2003)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

 the applicant  the inventor  the agent  the common representative

## Name and Address

IWAHASHI, Yuji  
1-11-8, Higashikanagawa  
Kanagawa-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0044  
Japan

## State of Nationality

## State of Residence

Telephone No.

045-453-4316

Facsimile No.

045-453-4317

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

 the person  the name  the address  the nationality  the residence

## Name and Address

IWAHASHI, Yuji  
2-18-16, Kanagawa  
Kanagawa-ku  
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0045  
Japan

## State of Nationality

## State of Residence

Telephone No.

045-453-4316

Facsimile No.

045-453-4317

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

 the receiving Office  
 the International Searching Authority  
 the International Preliminary Examining Authority the designated Offices concerned  
 the elected Offices concerned  
 other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

## Authorized officer

Emmanuel BERROD (Fax 338 7010)

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. (41-22) 338 8389

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16953

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/02, 7/021, 7/42, 7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-291914 A (Noevir Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims; examples 3 to 4 (Family: none)	1-2, 8-9 3-7
X Y A	JP 2000-501715 A (BEIERSDORF AG.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims; examples; page 14, lines 16 to 17 & WO 97/21421 A1 & EP 868168 A1 & DE 19545789 A1	1-2, 4, 8-9 7 3, 5-6
X, Y A	US 5041281 A (Amway Corp.), 20 August, 1991 (20.08.91), Examples; column 6, lines 7 to 25 & US 4917883 A & AU 4998790 A	1, 4, 7-9 2-3, 5-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 April, 2004 (23.04.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.:

Telephone No.